

氏名	三浦佳子
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1948号
学位授与の日付	平成12年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	Investigation on Supramolecular Assemblies of Oriented $\alpha$ -Helical Peptides on the Gold Surface (金表面で配向した $\alpha$ ヘリックスペプチド超分子集合体に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 小林四郎 教授 升田利史郎 教授 木村俊作

### 論文内容の要旨

本論文は、合成ヘリックスペプチドを用いて、構造を精密に制御した分子集合体を調製し、ヘリックスペプチドの特性を活かした物性を追求することにより、新しい機能性メゾスコピック材料の創製を行った結果をまとめたもので、序論と二編6章および結論からなっている。

序論においては、メゾスコピック材料の創製に、分子集合体を用いる方法が非常に有効であり、特に、ヘリックスペプチド分子を用いた超分子は、新規機能性分子集合体として有用であることを述べている。

第一編においては、金表面上で垂直に配向した $\alpha$ ヘリックスペプチド薄膜の調製について、金基板への固定化方法等を変えて検討している。

第1章では、錯体形成を用いてペプチド薄膜を基板に固定化することが検討された。ヘリックスペプチドの末端をクラウンエーテルで修飾した分子を合成し、アンモニウム基を固定化した基板とともにインキュベートすることで、ヘリックス軸が基板に対してほぼ垂直に配向した薄膜を調製できることが、反射吸収赤外スペクトル (FTIR-RAS) 測定により示された。

第2章では、静電相互作用を用いてペプチド薄膜を基板に固定化することが検討された。ヘリックスペプチドの末端にアンモニウム基を有する分子を合成して、カルボキシレート基を固定化した基板とインキュベートすることで、ヘリックス軸が基板に対してほぼ垂直に配向した薄膜を調製できることが示された。また、表面プラズモン共鳴法により膜厚を評価したところ、この薄膜は単分子膜に相当することが明らかになった。

第3章では、配向したヘリックスペプチド自己組織化単分子膜 (SAM) の調製が検討された。ペプチド分子のアミノ酸シーケンス、分子の形状、薄膜を調製する際に用いる溶媒等の条件が、単分子膜中でのペプチド分子の配向に及ぼす影響を調べることで、ペプチド分子の自己組織化性が垂直配向の薄膜を得るのに最も重要であることが明らかになった。

第二編では、配向したヘリックスペプチド薄膜の機能の側面について解析を行っている。 $\alpha$ ヘリックスペプチドの垂直配向薄膜が、ペプチド分子の大きなダイポールモーメントに基づく特徴的な物性を示す点が調べられた。

第4章では、配向したヘリックスペプチド SAM の表面電位を測定した結果が述べられており、N 端を金基板に固定化したヘリックスペプチド SAM が負の表面電位を発生することが示された。負の表面電位の発生は、ヘリックスペプチドのダイポールモーメントの大きさ、および、方向に基づいて定量的に解釈できることが明らかになった。また、ペプチド SAM の構造は高温まで安定であり、焦電性材料としても優れていることが示された。

第5章では、配向したヘリックスペプチド多層膜の構築と多層膜の表面電位が調べられた。相補的な水素結合を形成する2種類の官能基をそれぞれ末端に結合したヘリックスペプチドを合成し、片方の官能基と水素結合を形成する核酸塩基誘導体を固定化した基板とともにインキュベートすることで、ヘリックス層間での相補的水素結合により、平行型で基板にほぼ垂直に配向した多層膜が形成された。この薄膜は大きな正の表面電位を示したが、金からペプチド薄膜への電子の注入の起

ることが示唆された。

第6章では、配向したヘリックスペプチドSAM側が分子認識に及ぼす影響について検討された。片末端にクラウンエーテルを、他端にジスルフィド基を結合したヘリックスペプチドを合成し、金基板とインキュベートすることで、ほぼ垂直配向のペプチドSAMが調製された。このSAMはカチオンを選択的に認識することが示され、クラウンエーテル部位のカチオン認識を電気化学的手法で精度よく検出するのに、ペプチドSAMのダイポールモーメントが効果的であることが明らかになった。

最後は結論であって、本研究で得られた成果がまとめられ、ヘリックスペプチドを基板表面上に垂直配向で組織化でき、新しい機能を有するポリペプチド超分子集合体について論じられている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、合成ヘリックスペプチドを用いて、構造を精密に制御した分子集合体を調製し、ヘリックスペプチドの特性を活かした物性を追求することにより、新しい機能性メゾスコピック材料の創製を目的として行われた研究の成果をまとめたものであって、得られた成果は次の通りである。

(1) ヘリックス構造を安定に形成する16量体ペプチド分子を用い、末端にクラウンエーテルあるいはアンモニウム基を導入された。これらの官能基と金基板表面での錯体形成あるいはイオン対形成により、ヘリックスペプチドがほぼ垂直配向で基板表面に固定化された薄膜を調製できることが明らかになった。

(2) ヘリックス形成ペプチド分子を用い、末端にジスルフィド基を導入し、金基板とインキュベートすることで、共有結合で基板に固定化された単分子膜が調製された。構成アミノ酸の種類、分子の形状、薄膜を調製する際に用いる溶媒を検討することで、ペプチド分子の自己組織化性が、垂直配向の薄膜を得るのに最も重要であることが示された。

(3) ヘリックスペプチドをN端で金表面に固定化した垂直配向単分子膜の表面電位を測定し、負の表面電位の観測に成功した。また、表面電位の大きさについて、分子の性質に基づいた定量的な解釈が示された。

(4) 相補的な水素結合を形成する1組の官能基を、ヘリックスペプチドの両末端にそれぞれ導入し、金基板表面にヘリックスペプチド多重層膜が調製された。多重層膜では正の表面電位が観測され、分子の向きが揃った垂直配向膜の得られることが明らかになった。

(5) クラウンエーテルで修飾したヘリックスペプチド単分子膜が金基板表面に調製され、単分子膜のカチオン認識について解析された。その結果、ヘリックスペプチドをリンカーとして用いると、ペプチド単分子膜のダイポールモーメントの効果により、カチオンを電気化学的手法で精度良く検出できることが明らかになった。

以上、要するに本論文は高分子を組織化することにより新規な機能性超分子集合体を創製する際に非常に重要な知見を提供するものであって、その成果は学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成12年2月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。